

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191925

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int.Cl.

C08L101/02  
C01B 33/42  
C08F 2/44  
C08F 8/00  
C08F 12/02  
C08F 16/12  
C08F 18/04  
C08F 20/10  
C08F 20/44  
C09C 3/10  
// C09C 1/28

(21)Application number : 10-368346

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

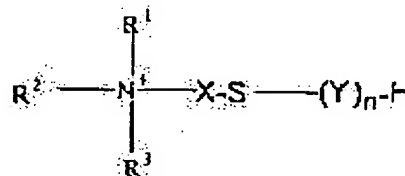
(72)Inventor : TSUDA TAKASHI

## (54) ORGANIC AND INORGANIC COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an organic and inorganic composite material excellent in dispersibility to a vinyl monomer or organic polymer or the like, and interfacial adhesiveness with these organic phase by inserting a specific polymer to the intercalation of a lamellar silicate.

SOLUTION: The polymer of formula [R1-R3 are each H, an alkyl of  $\leq 18\text{C}$ ; X is a 2-4C alkylene; Y



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-191925  
(P2000-191925A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 101/02		C 0 8 L 101/02	4 G 0 7 3
C 0 1 B 33/42		C 0 1 B 33/42	4 J 0 0 2
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	Z 4 J 0 1 1
8/00		8/00	4 J 0 3 7
12/02		12/02	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-368346

(22)出願日 平成10年12月25日(1998. 12. 25)

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 津田 隆

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

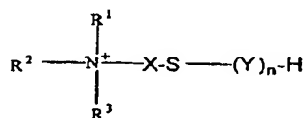
(54)【発明の名称】 有機無機複合体

(57)【要約】

【課題】 ビニル単量体または有機高分子等への分散性に優れ、かつそれらの材料からなる有機相との界面接着性に優れる有機無機複合体の提供。

【解決手段】 層状珪酸塩の層間に下記化1で表される重合体が挿入されてなる有機無機複合体である。

【化1】

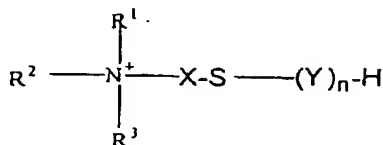


(式中、 $R^1 \sim R^3$  は水素または炭素数18以下のアルキル基、 $X$ は炭素数2～4のアルキレン基、 $Y$ は(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル単量体、(メタ)アクリロニトリル、ビニルエステルまたはビニルエーテルから選ばれるビニル単量体単位、平均重合度  $n$  は4～60である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状珪酸塩の層間に下記化1で表される重合体が挿入されてなる有機無機複合体。

## 【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^3$  は水素または炭素数18以下のアルキル基、Xは炭素数2～4のアルキレン基、Yは(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル単量体、(メタ)アクリロニトリル、ビニルエステルまたはビニルエーテルから選ばれるビニル単量体単位、平均重合度nは4～60である。)

【請求項2】 請求項1記載の複合体および(メタ)アクリル酸エステル単量体の含有割合が50重量%以上であるビニル単量体からなる重合性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、層状珪酸塩およびビニル重合体アンモニウム塩を反応させて得られる複合体に関するものであり、さらには、該複合体をビニル単量体に分散させた重合性組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術およびその問題点】高分子材料の強度や耐熱性を改良する目的で、炭酸カルシウム、ガラス繊維、タルクなどの無機質充填剤の使用されているが、一般的に使用される無機質充填剤は、有機高分子側との界面接着性が低いため、得られる材料の機械的強度は今一歩である。有機高分子と無機充填剤の界面接着性を高める手段として、幾つかの提案があり、その一つとしては、アルコキシシランを出発原料として微細なシリカを樹脂中に析出させる、ゾルゲル法を用いたハイブリッド材料が知られている。また、粘土鉱物の層間でポリアミドやポリスチレン等を合成して、複合体を得ようとするものもある〔「高分子」19巻 P759 高分子学会発行(1979)〕。

【0003】さらに、特開平9-227118号公報には、オキシプロピレン単位とオキシエチレン単位の双方を有する高分子のアンモニウムイオンを粘土鉱物の層間に挿入した複合体が報告されている。しかしながら、同公報開示の複合体は、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンおよびポリアミド等の疎水性高分子との相溶性に劣り、それらの高分子の強度の改良には効果が不十分であった。

## 【0004】

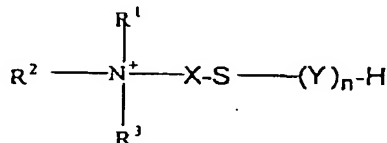
【発明が解決しようとする課題】本発明においては、ビニル単量体または有機高分子等への分散性に優れ、かつそれらの材料からなる有機相との界面接着性に優れる有

機無機複合体の提供を目的とした。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明における第一発明は、層状珪酸塩の層間に下記化2で表される重合体が挿入されてなる有機無機複合体である。

## 【化2】



(式中、 $R^1 \sim R^3$  は水素または炭素数18以下のアルキル基、Xは炭素数2～4のアルキレン基、Yは(メタ)アクリル酸エステル、芳香族ビニル単量体、(メタ)アクリロニトリル、ビニルエステルまたはビニルエーテルから選ばれるビニル単量体単位、平均重合度nは4～60である。)

さらに、第二発明は、上記複合体および(メタ)アクリル酸エステル単量体の含有割合が50重量%以上であるビニル単量体からなる重合性組成物である。以下、本発明について更に詳しく説明する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明における層状珪酸塩としては、パイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、サポナイト、スチブンサイト、モンモリナイトおよびベントナイト等のスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライトならびにハロイサイト等が挙げられ、天然のものまたは合成のものいずれも使用できる。好ましい層状珪酸塩は、厚さが7～12Åの珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウム層より形成される層状フィロ珪酸鉱物である。本発明においては、交換容量が50～200ミリ当量/100gの層状珪酸塩が好ましい。該容量が50ミリ当量/100g未満ではイオン交換量が不足してアンモニウムイオン含有重合体との複合化が不十分となり易く、一方200ミリ当量/100gを越えると層間結合力が強すぎてアンモニウムイオン含有重合体の挿入が難しくなる。また、これと同様の理由から、負電荷一価当たりの層表面の占有面積が25～200Å<sup>2</sup>であることが好ましい。なお、層状珪酸塩には、50重量%以下の非粘土不純物が含まれていてもよい。

【0007】本発明において、前記層状珪酸塩の層間に挿入する有機重合体は、前記化2で表されるアンモニウムイオン含有重合体である。本発明においては、該重合体におけるアンモニウムイオンが層状珪酸塩中の陽イオンとイオン交換をする結果、該重合体が珪酸塩の層間に挿入されることにより、複合体が形成される。前記上記一般式化2における $R^1 \sim R^3$  としては、水素または炭

素数 10 以下のアルキル基が好適である。R<sup>1</sup> ~ R<sup>3</sup> が炭素数 10 を越えるアルキル基であると、得られる複合体の疎水性重合体への分散性能が低下し易い。構成単位 X としては、原料の入手し易さの点から炭素数 2 のエチレン構造が好ましい。重合体の単量体単位である Y としては、(メタ) アクリル酸エステル単量体単位または芳香族ビニル単量体単位が好ましい。Y としては、単一または複数種類の単量体単位が使用できる。平均重合度 n としては、5 ~ 30 が好ましい。平均重合度 n が 5 未満ではビニル単量体及び重合体への分散性に劣り、30 を越えると珪酸層表面でのイオン結合性が低下する。なお、本発明における平均重合度は、数平均重合度である。

【0008】上記アンモニウムイオン含有重合体は、例えば以下の方法によって合成できる。すなわち、2-アミノエタントールまたはその塩酸塩等を連鎖移動剤として用い、(メタ) アクリル酸エステルまたはスチレン等のラジカル重合性単量体をラジカル重合する。2-アミノエタントールを連鎖移動剤として使用した時は、重合後に塩酸や硫酸などの酸でアミノ基を中和してアンモニウムに変換する。ラジカル重合における連鎖移動の効率が高い点で、2-アミノエタントール塩酸塩を用いることが好ましい。重合溶媒としては、連鎖移動剤、単量体及び生成するビニル重合体のいずれもが溶解するものが好ましく、具体的にはジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドまたはジメチルスルホキシドまたはそれらと水の混合溶剤等が挙げられる。

【0009】本発明の有機無機複合体は、前記層状珪酸塩における陽イオンをアンモニウムイオン含有重合体でのアンモニウムイオンでイオン交換させることにより得られる、該層状珪酸塩の層間にアンモニウムイオン含有重合体が挿入された化合物である。上記イオン交換は、層状珪酸塩の水分散液と、アンモニウムイオン含有重合体の有機溶剤溶液とを液体状態で混合させることにより行うことができる。層状珪酸塩の水分散液の固形分濃度としては、0.1 ~ 30 重量% が好ましく、一方重合体の有機溶剤溶液の固形分濃度としては、1 ~ 70 重量% が好ましい。両方の液の混合物を、通常室温 ~ 90℃ で 5 分 ~ 5 時間、攪拌することにより、イオン交換は完結する。イオン交換の結果、生成した有機無機複合体は、沈澱となって析出する。得られた沈澱を水洗して精製した後に、乾燥することにより、目的物は単離できる。

【0010】上記イオン交換における層状珪酸塩と重合体の使用割合は、層状珪酸塩の陽イオン交換容量の内の少なくとも 30% が重合体におけるアンモニウムイオンによってイオン交換される割合が好ましく、さらに好ましくは、層状珪酸塩の陽イオン交換容量の 50% 以上がアンモニウムイオンに転換される割合である。さらに、得られる有機無機複合体の後記する重合体等への分散性の点から、該複合体を形成する無機成分(層状珪酸塩)

および有機成分(アンモニウムイオン含有重合体)の重量比率は、無機成分/有機成分で 1/0.5 ~ 1/5 が好ましい。

【0011】上記有機無機複合体をビニル単量体に分散させることにより、重合性組成物が得られる。上記ビニル単量体としては、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸、芳香族ビニル単量体、(メタ) アクリロニトリル、ビニルエステルまたはビニルエーテルから選ばれる 1 種または 2 種以上の単量体が挙げられる。

(メタ) アクリル酸エステル、芳香族ビニル単量体、ビニルエステルまたはビニルエーテルとしては、1 分子中にビニル基を 2 個以上有する単量体も使用できる。好ましいビニル単量体は、(メタ) アクリル酸エステルの含有割合が 50 重量% 以上である硬化性ビニル単量体である。有機無機複合体およびビニル単量体からなる重合性組成物において、全構成成分の合計量を基準にして、有機無機複合体が 0.5 ~ 40 重量% が好ましく、さらに好ましくは 1 ~ 25 重量% である。本発明における有機無機複合体は、ビニル単量体への親和性に優れ、通常は容易に分散または溶解する。しかし、有機無機複合体をビニル単量体中に均一に分散させるに際して、必要に応じ混練り装置または超音波混合装置などを使用することができる。

【0012】本発明の重合性組成物は、熱や紫外線・電子線照射によって重合し、層状無機成分が微細に分散した樹脂組成物(ナノコンポジット)となる。重合手段に応じて公知のラジカル開始剤、光開始剤を添加することができる。また、液粘度調整や硬化物の物性コントロールを目的として、各種有機溶媒、可塑剤、連鎖移動剤、顔料、染料、補強用エラストマー、充填剤などの添加剤を使用しても良い。

【0013】また、本発明における有機無機複合体は、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンおよびポリ塩化ビニル等の疎水性ビニル重合体と混合して、樹脂組成物を与える。全組成物中の前記複合体の重量比率は 0.5 ~ 40% であり、1 ~ 25% が好ましい。有機無機複合体の含有量が該下限値に達しないと樹脂性能が劣り、上限値を超えると樹脂の靱性が低下する。本発明の有機無機複合体は、上記ビニル重合体との親和性に優れ、容易に分散または溶解する。しかし、更に均一に分散させる目的で、必要に応じ各種の機械的攪拌装置や混練り装置、超音波照射装置などを使用することができる。また、上記の方法によって得られる樹脂組成物に、顔料、染料、充填剤、滑剤、可塑剤、補強用エラストマー、ガラス繊維、炭素繊維および紫外線吸収剤等の各種添加剤を添加してもよい。

【0014】

【実施例および比較例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例における成分配合の部は、全て重量部である。

＜参考例1＞ 末端アンモニウム型MMA-S t 共重合体(a)の合成

メチルメタクリレート(MMA)80部とスチレン(S t)20部を混合しモノマー混合液を調整するとともに、別途イソプロピルアルコール(IPA)90部と蒸留水10部を混合して混合溶剤を調整した。還流冷却器、窒素導入管、温度計、滴下ロート2本及び攪拌機を備え付けたガラスフラスコに、モノマー混合液30部、混合溶剤40部及び2-アミノエタンチオール塩酸塩3部を入れ、攪拌・加熱・還流させた。一方の滴下ロートにモノマー混合液70部、他方の滴下ロートにシステアミン塩酸塩7部、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)(以下ABN-Eという)0.2部及び混合溶剤17.5部を入れ、還流下で双方とも2時間かけて滴下した。引き続き、ABN-E 0.1部及び混合溶剤2.5部から成る溶液を1時間かけて滴下し、更にABN-E 0.8部及び混合溶剤40部から成る溶液を2時間かけて滴下した。その後2時間還流して重合を完結させ、末端アンモニウム型MMA-S t 共重合体の透明溶液を得た。上記MMA-S t 共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーから求めたポリスチレン換算分子量は、数平均分子量1500、重量平均分子量2400であった。アルカリ滴定から求めた酸価は0.418ミリ当量/gとなり、理論値(0.417ミリ当量/g)とほぼ一致した。

【0015】＜参考例2＞ 末端アンモニウム型MMA-S t 共重合体(b)の合成

システアミン塩酸塩の仕込み総量を、参考例1の10部から16部に増量した事以外は、参考例1と同様にして重合反応を行った。得られたMMA-S t 共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーから求めたポリスチレン換算分子量は、数平均分子量1100、重量平均分子量1500であった。アルカリ滴定から求めた酸価は0.638ミリ当量/gとなり、理論値(0.649ミリ当量/g)とほぼ一致した。

【0016】

【実施例1】蒸留水120部を80℃に加熱・攪拌した中に、高純度Na型モンモリナイト〔クニミネ工業(株)製クニピアF〕2部を少量ずつ入れ、1時間混合・分散してモンモリナイト分散液を調製した。別の容器に参考例1で合成した末端アンモニウム型MMA-S t 共重合体(a)溶液を5.61部(2.34ミリ当量)、IPAを10部及び蒸留水2部を入れ、混合させ

た。この中へ、先に調製したモンモリナイト分散液100部(1.95ミリ当量)を少しずつ入れ、更に15分間混合した。1時間静置後析出物を吸引濾過し、温水で数回洗浄した。濾物を50～100℃で真空乾燥し、有機無機複合体(イ)の粉末を得た。得られた複合体の粉末X線回折図を図1に、原料に用いた高純度Na型モンモリナイトの粉末X線回折図を図2に示した。また、熱分析(TG)によれば、この複合体の500℃での重量減少は61%であった。複合体の無機/有機重量比の理論値が約40/60であることから、500℃では重合体成分のほぼ全量が熱分解したものと思われる。

【0017】

【実施例2】参考例2で合成した末端アンモニウム型MMA-S t 共重合体(b)溶液を3.62部(2.31ミリ当量)使用した以外は、すべて実施例1と同様に操作をして有機無機複合体(ロ)の粉末を得た。得られた複合体の500℃での重量減少は49%であった。

【0018】

【実施例3～5】実施例1、2で調製した複合体(イ)または(ロ)、MMA、S t 及びラウロイルパーオキシド(LPO)を下記表1に示す割合で混合した。窒素を5分間バブリングして溶存酸素を除去した後、厚さ1mmのテフロン製型枠に流し込み、上下をPETフィルムで挟んで密閉した状態で加熱し硬化させることにより、シートを成形した(加熱条件:70℃2時間、90℃2時間、120℃1時間)。いずれのシートも外観上は透明であった。得られたシートから5mm×50mmの試験片を切り出して、粘弾性スペクトルを測定した(測定条件:引張りモード、周波数10Hz、昇温速度4℃/分)。40℃及び130℃における貯蔵弾性率 $E'$ 、転移温度 $E''_{max}$ 、 $\tan \delta_{max}$ (損失弾性率と $\tan \delta$ が極大値を示す温度)のデータを表1に示した。また熱分析(DSC, TG)から、ガラス転移点(Tg)と熱分解温度(5%分解温度)を測定した。結果を表1に示した。なお昇温速度は、DSCでは10℃/分、TGでは20℃/分で行い、いずれも窒素気流下で測定した。

【0019】

【比較例】上記実施例3～5と同様に、表1記載の成分を混合して、得られた重合性組成物を重合させてシートを成形した。

【0020】

【表1】

	実施例3	実施例4	実施例5	比較例
MMA(部)	76	72	76	80
St(部)	19	18	19	20
有機無機複合体 (イ)(部) (ロ)(部)	5 —	10 —	— 5	— —
LPO(部)	2	2	2	2
透明性(目視)	透明	透明	透明	透明
E'at40℃(MPa)	3230	3380	2990	2660
E'at130℃(MPa)	11.1	13.5	12.1	6.36
E'' <sub>max</sub> (℃)	101.8	101.1	101.3	101.5
tan δ <sub>max</sub> (℃)	116.2	115.7	116.2	117.2
T <sub>g</sub> (℃)	100.3	98.4	100.5	101.7
熱分解温度(℃)	336	335	332	300

【0021】表から分かるように、本発明の複合体を少量配合することによって、弾性率や耐熱性が向上する。樹脂組成物中の無機成分量が5%以下と微量であるにもかかわらず、ガラス転移点以上の温度域での弾性率が顕著に向上しており、熱分解温度も30℃以上高くなっている。なお、実施例の硬化物の方が比較例のものよりガラス転移点が僅かに低いことは、複合体の製造のために使用されたアンモニウム含有重合体の可塑化効果に基づくと思われる。ガラス転移点の低下を防ぐには、該重合体のT<sub>g</sub>を高めに設定するとよい。

#### 【0022】

【発明の効果】従来公知の珪酸塩と有機物の複合体は、有機成分として長鎖アルキル基やポリアルキレンオキシ

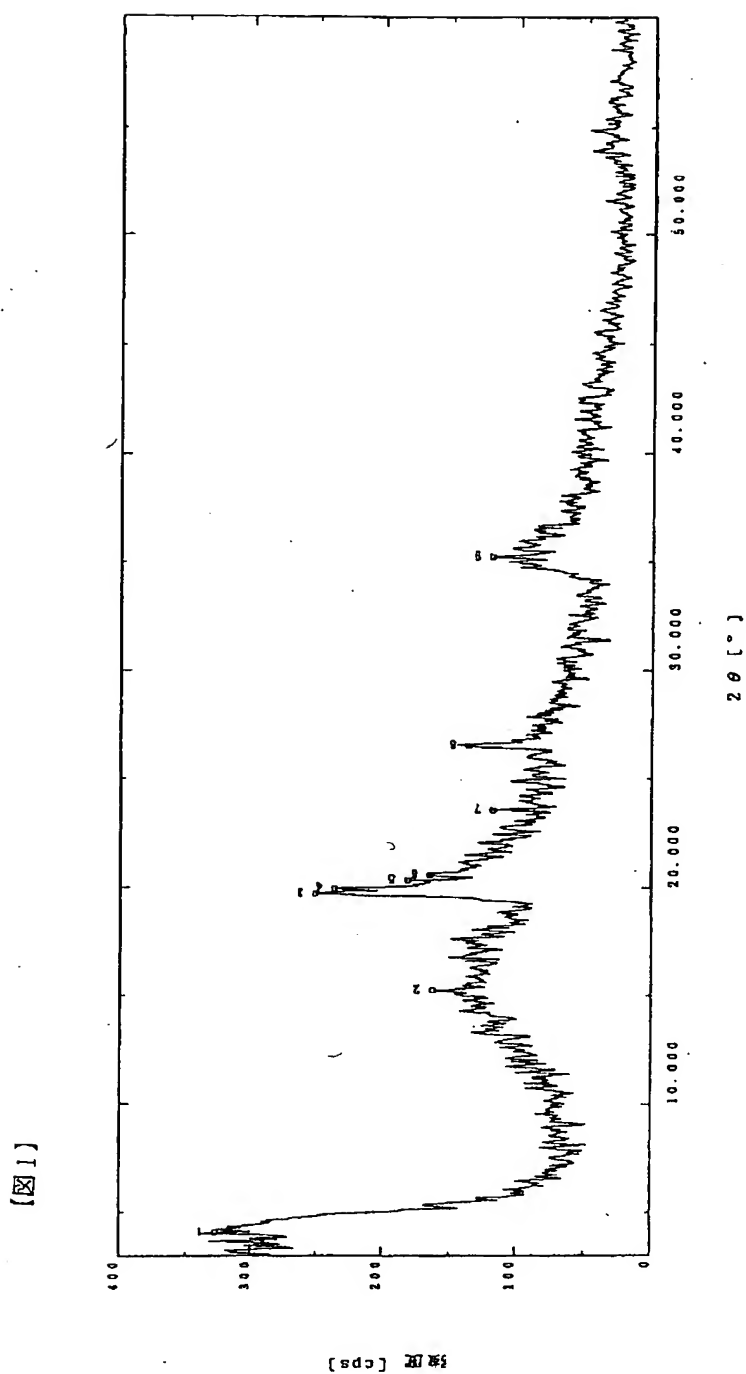
ド成分を使用しているため、複合体を一般的な成形用重合体中に分散させる場合に、該重合体との相溶性に劣ることが多く、用途的に制限されていた。それに対して、本発明の有機無機複合体においては、珪酸塩に併用するビニル重合体を目的に応じて分子設計できるため、マトリックス樹脂への分散性や界面接着性に優れた樹脂組成物が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた複合体(イ)の粉末X線回折図である。

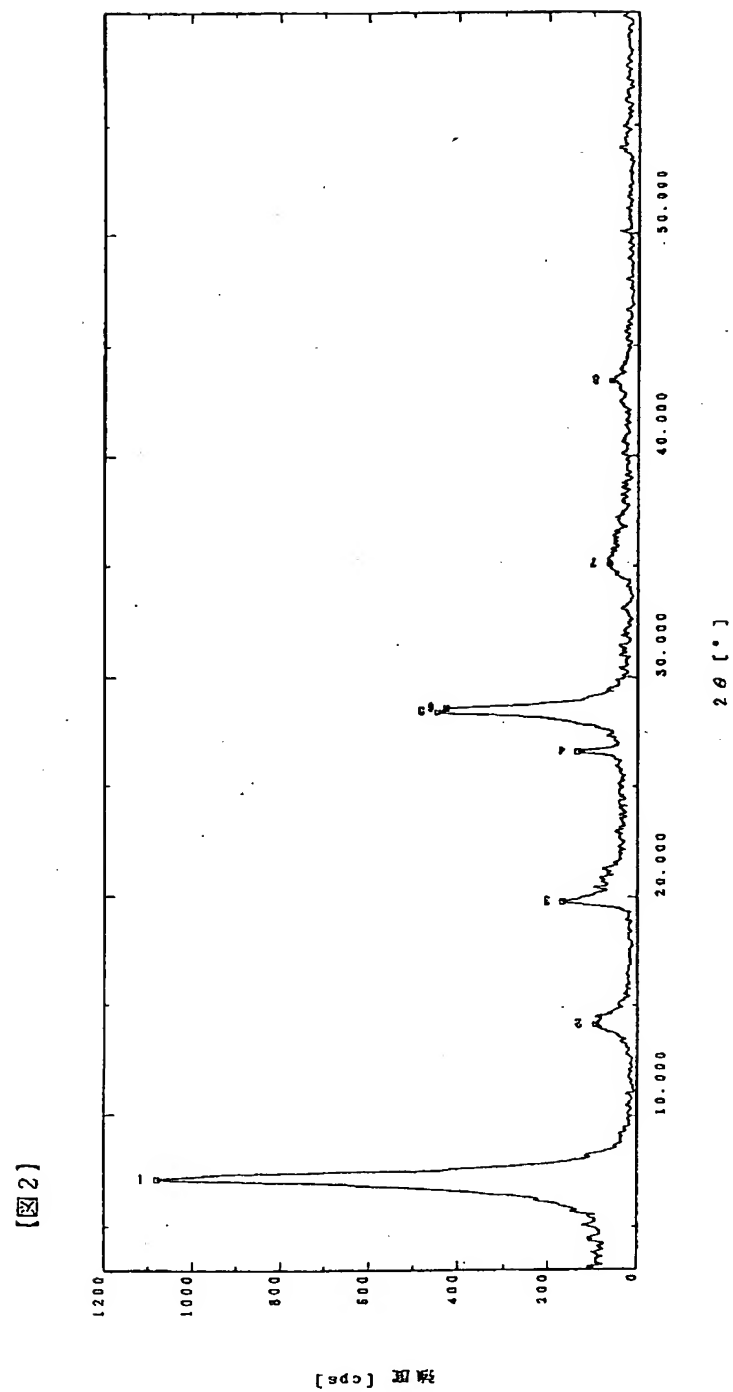
【図2】複合体(イ)の原料として用いたNa型モンモリナイト〔クニミネ工業(株)製クニピアF〕の粉末X線回折図である。

【図1】



【図1】

【図2】





## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム (参考)
C 0 8 F	16/12	C 0 8 F	16/12
	18/04		18/04
	20/10		20/10
	20/44		20/44
C 0 9 C	3/10	C 0 9 C	3/10
// C 0 9 C	1/28		1/28

F ターム (参考) 4G073 BB02 BB28 BB36 BB71 BD16  
 CA06 CM10 CM14 CM15 CM16  
 CM19 CM20 CM21 CN03 GA01  
 GA21 UA08  
 4J002 AA001 BC001 BC002 BE041  
 BE042 BF011 BF012 BG011  
 BG041 BG042 BG051 BG052  
 BG091 BG092 DJ006 FB072  
 FB086  
 4J011 AA05 PA13 PB02 PB22 PB40  
 PC08  
 4J037 AA17 CC13 CC15 CC16 CC29  
 EE17 EE28 EE43 FF13 FF15  
 FF17  
 4J100 AB01P AB01Q AB02P AB02Q  
 AE02P AE02Q AG02P AG02Q  
 AL01P AL01Q AL03P AL03Q  
 AL08P AL08Q AM02P AM02Q  
 CA01 CA04 CA31 FA02 FA04  
 GC00 HA31 HA35 HB25 HB52

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**